

(12) 公開特許公報(A)

昭61-161266

⑤ Int.Cl.⁴

C 07 D 223/18
A 01 N 43/46

識別記号

庁内整理番号

8413-4C
7215-4H

③ 公開 昭和61年(1986)7月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 13 頁)

④ 発明の名称 異項環化合物

② 特 願 昭61-3365

② 出 願 昭61(1986)1月10日

優先権主張 ② 1985年1月10日 ③ スイス(CH) ⑨ 95/85-0

③ 1985年10月28日 ③ スイス(CH) ⑨ 4629/85-9

⑦ 発 明 者 ハンス ブルデラー スイス国ビエル-ベンケン, スクルガツセ 4

⑦ 発 明 者 ルネ ズルフリユー スイス国ビュラツハ, グクスレンベルグストラッセ 54

⑦ 出 願 人 エフ. ホフマン-ラ スイス国バーゼル, グレンツアヒエルシュトラッセ124-

ロシュ ウント コン 184

パニー アクチエンゲ

ゼルシャフト

⑦ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外 2 名

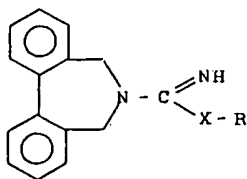
明 細 書

1. 発明の名称

異項環化合物

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(式中、RはC₁₋₁₂-アルキル、C₃₋₁₂-アルケニル、C₃₋₁₂-アルキニルまたはC₃₋₈-シクロアルキルであり、Xは酸素または硫黄を意味する。ただし、Rに含まれる多重結合がXに対してα位にあることはない)で示される化合物およびその酸付加塩

(2) RはC₁₋₃-アルキルである特許請求の範囲第1項記載の化合物

(3) Xは酸素を意味する特許請求の範囲第1項または第2項のいずれかに記載の化合物

(4) 5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸エチルエステルおよびその塩酸塩である特許請求の範囲第1項記載の化合物

(5) 5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸メチルエステルおよびその塩酸塩である特許請求の範囲第1項記載の化合物

(6) 5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸プロピルエステルおよびその塩酸塩である特許請求の範囲第1項記載の化合物

(7) 5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸イソプロピルエステルおよびその塩酸塩である特許請求の範囲第1項記載の化合物

(8) 5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-チオカルボキシイミド酸エチルエステルおよびその酸付加塩、

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]ア

ゼピン-6-チオカルボキシイミド酸ドデシルエステル、

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]
アゼピン-6-チオカルボキシイミド酸2-ブチルエステル、

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]ア
ゼピン-6-カルボキシイミド酸アリールエステ
ル、

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]
アゼピン-6-カルボキシイミド酸ブチルエステ
ル、

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]
アゼピン-6-カルボキシイミド酸2-ブチルエ
ステル、

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]
アゼピン-6-カルボキシイミド酸イソブチルエ
ステル、

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]
アゼピン-6-カルボキシイミド酸オクチルエ
ステル、

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]
アゼピン-6-カルボキシイミド酸2-プロピ
ニルエステル、

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]
アゼピン-6-カルボキシイミド酸シクロヘキシ
ルエステル、

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]
アゼピン-6-カルボキシイミド酸シクロペンチ
ルエステル、

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]
アゼピン-6-カルボキシイミド酸エチルエステ
ル1,5シユウ酸エステル、および

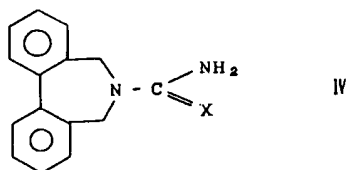
5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]
アゼピン-6-カルボキシイミド酸エチルエステ
ルニリン酸塩

から選ばれる特許請求の範囲第1項記載の化合物

(9) 5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]
アゼピン-6-カルボニトリル

00 一般式

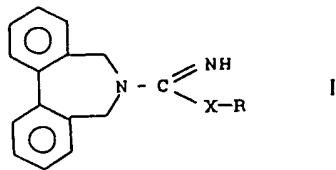
3



(式中、Xは酸素または硫黄を意味する)で示さ
れる化合物

01 5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]
アゼピン-6-カルボン酸アミドである特許請求
の範囲第10項記載の化合物

02 一般式



(式中、RはC₁₋₁₂-アルキル、C₃₋₁₂-アルケ
ニル、C₃₋₁₂-アルキニルまたはC₃₋₈-シクロ
アルキルであり、Xは酸素または硫黄を意味する。

4

ただし、Rに含まれる多重結合がXに対してα位
にあることはない)で示される化合物またはその
酸付加塩の少なくとも1種の有効量ならびに処方
補助剤を含有する有害生物防除組成物

03 5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]
アゼピン-6-カルボキシイミド酸エチルエステ
ルおよびその塩酸塩、

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]
アゼピン-6-カルボキシイミド酸メチルエステ
ルおよびその塩酸塩

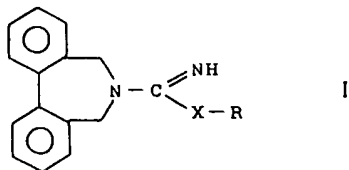
5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]
アゼピン-6-カルボキシイミド酸プロピルエ
ステルおよびその塩酸塩、ならびに

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]
アゼピン-6-カルボキシイミド酸イソプロピル
エステルおよびその塩酸塩から選ばれる少なく
とも1種の化合物の有効量、ならびに処方補助剤を
含有する特許請求の範囲第12項記載の有害生物
防除組成物

04 未発育段階のダニ、すなわち卵および幼虫の

制御のためのダニ駆除剤を付加的活性物質として添加した特許請求の範囲第12項記載の有害生物防除組成物

09 一般式



(式中、RはC₁₋₁₂-アルキル、C₃₋₁₂-アルケニル、C₃₋₁₂-アルキニルまたはC₃₋₈-シクロアルキルであり、Xは酸基または硫黄を意味する。ただし、Rに含まれる多重結合がXに対してα位にあることはない)で示される化合物およびその酸付加塩を製造するにあたり、

a) 5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボニトリルを一般式



(式中、RおよびXは先に定義したと同義である)で示されるアルコールもしくはチオールまたはそ

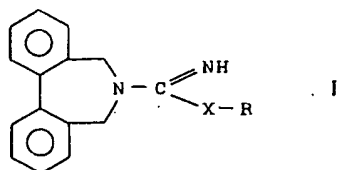
7

項から第14項までのいずれかに記載の組成物の、有害生物防除のための使用

04 特許請求の範囲第15項に記載の方法またはその自明な化学的均等方法によつて製造された特許請求の範囲第1項記載の化合物

3. 発明の詳細な説明

本発明は異項環化合物、すなわち一般式

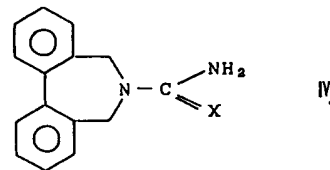


(式中、RはC₁₋₁₂-アルキル、C₃₋₁₂-アルケニル、C₃₋₁₂-アルキニルまたはC₃₋₈-シクロアルキルであり、Xは酸基または硫黄を意味する。ただし、Rに含まれる多重結合がXに対してα位にあることはない)で示される5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-(チオ)カルボキシイミド酸エステルならびにこれらの化合物の酸付加塩に関する。

9

のアルカリ金属塩と反応させるか、あるいは

b) 式IにおいてRがメチルまたはエチルである化合物を製造するに際しては一般式



(式中、Xは先に定義したと同義である)で示される尿素またはチオ尿素をアルキル化し、ついで所望により、得られた式Iの化合物を酸と反応させて相当する酸付加塩に変換することの特許とする上記異項環化合物の製造方法

06 特許請求の範囲第1項から第8項までのいずれかに記載の化合物または特許請求の範囲第12項から第14項までのいずれかに記載の組成物の有効量によつて、保護すべき場所または有害生物主体を処理する有害生物防除方法

07 特許請求の範囲第1項から第8項までのいずれかに記載の化合物または特許請求の範囲第12

8

本発明の化合物、すなわち式Iの化合物およびその酸付加塩は、有害生物防除剤であり、とくに昆虫およびダニ類たとえばクモダニの制御に通している。したがつて、本発明は、本発明の化合物を活性物質として含有する有害生物防除組成物、これらの化合物の製造方法、ならびにこれらの化合物または組成物の有害生物の防除のための使用を包含する。

上述の式Iの化合物の定義におけるC₁₋₁₂-アルキル、C₃₋₁₂-アルケニルおよびC₃₋₁₂-アルキニル基は、直鎖状でも分枝鎖状でもよい。さらに、C₃₋₁₂-アルケニルおよびC₃₋₁₂-アルキニル基は、それぞれ1個もしくは2個以上の二重結合または三重結合をもつていてもよい。

式Iの化合物に不斉炭素原子が存在する場合は、その化合物には光学活性型がある。RがC₃₋₁₂-アルケニルである式Iの化合物の場合はさらに幾何異性が存在する。したがつて、式Iは、これらの可能な異性型のすべて、ならびにその混合物たとえばラセミ混合物を包含するものである。

式Ⅰの化合物の酸付加塩としては、生理的に適応性のある塩を挙げることができる。たとえば、これらの化合物と無機または有機酸との塩が包含される。この場合、好ましい酸としては、ハロゲン化水素酸たとえば塩酸および臭化水素酸；硝酸；リン酸；硫酸；モノおよびジカルボン酸ならびにヒドロキシカルボン酸たとえば酢酸、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸、サリチル酸、ソルビン酸および乳酸；スルホン酸たとえば1,5-ナフタレン-ジスルホン酸がある。

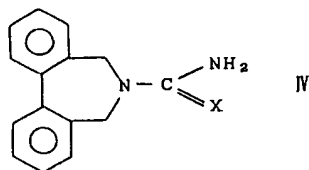
たがいに独立に、Rは C_{1-12} -アルキルとくに C_{1-5} -アルキルであることが好ましく、Xとしては酸素が好ましい。とくに好ましい式Ⅰの化合物は次のとおりである。

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸エチルエステルおよびその塩酸塩

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸メチルエステルおよびその塩酸塩

1 1

b) 式ⅠにおいてRがメチルまたはエチルである化合物を製造するに際しては、一般式



(式中、Xは先に定義したと同義である)で示される尿素またはチオ尿素をアルキル化し、

ついで所望により、得られた式Ⅰの化合物を酸と反応させて相当する酸付加塩に変換することにより製造される。

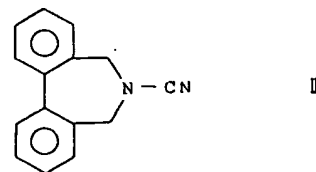
方法a)の反応は、溶媒として式Ⅲのアルコールまたはチオールの過剰を用い、式Ⅲのアルコールまたはチオールのアルカリ金属塩とくにナトリウム塩もしくはカリウム塩の触媒量または化学量当量の存在下で行うのが便利である。また別の触媒として、式Ⅲのアルコールまたはチオールを反応試薬とし、1当量のアルカリ金属シアニドとくにナトリウムもしくはカリウムシアニドを使用す

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸プロピルエステルおよびその塩酸塩

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸イソプロピルエステルおよびその塩酸塩

式Ⅰの化合物およびその酸付加塩は本発明の製造方法によれば、

a) 5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボニトリル、すなわち式



で示されるシアナミドを、一般式



(式中、RおよびXは先に定義したと同義である)で示されるアルコールもしくはチオールまたはこれらのアルカリ金属塩と反応させるか、あるいは

1 2

することもできる。反応温度は広範囲に変えることができるが、一般的には10~80℃の温度が用いられ、20~60℃が好ましい。

方法b)におけるアルキル化は、トリメチルまたはトリエチルオキソニウムテトラフルオロボレートを、好ましくはこの試薬1当量を使用し、好ましくは溶媒として塩素化炭化水素たとえばメチレンクロリドもしくはクロロホルム中で行うのが便利である。反応は0~40℃の温度で実施するのが便利で、20~25℃で行うのが好ましい。かくして生成した式Ⅰの化合物の塩は、塩基好ましくは水溶液中炭酸ナトリウムで常法によつて処理し、遊離の(チオ)カルボキシイミド酸エステルに変換することができる。

純粋な異性体の単離のためにとくに計画された合成によるのでなければ、生成物は存在する2種またはそれ以上の異性体の混合物として得られる。この異性体はそれ自体公知の方法に従つて分離することができる。また、所望により、たとえば相当する光学活性出発原料からの合成によつて製造

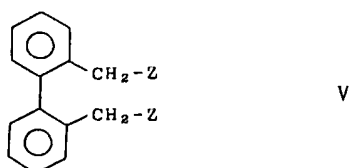
することもできる。

式Ⅰの化合物の酸付加塩の製造には、化合物Ⅰを所望の酸と常法によつて、たとえば式Ⅰの化合物を適当な溶媒に溶かし、これに酸を加えることによつて反応させる。

かくして製造された式Ⅰの化合物またはその酸付加塩の単離および精製は、それ自体公知の方法に従つて実施できる。

方法a)において出発原料として用いられる式Ⅱのシアナミドは新規化合物であり、さらに本発明の目的に包含される。この出発原料は、たとえば、

a') 一般式



[式中、Zはハロゲン(好ましくは塩素または臭素)、メシルオキシまたはトシルオキシである]

15

e) アゼピンとシアノゲンハライド、好ましくはシアノゲンクロリドまたはシアノゲンブロミドと、低温好ましくは $-5 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 、不活性有機溶媒すなわち脂肪族もしくは環状エーテル、芳香族炭化水素またはハロゲン化炭化水素、たとえばクロロホルム中での反応、および

c') 式Ⅳの尿素またはチオ尿素と、過剰量のクロロホルムおよび50%水酸化ナトリウム溶液との、相遷移触媒好ましくはトリエチルアミンのような三級アミンの存在下、室温での反応(場合に依りて水または硫化水素がⅣのN置換から除去される)がある。

さらに、式Ⅱの出発原料の別の製造方法としては、フーベン-ワイル(Houben-Weyl): メトードン・デル・オルガニツシエン・ケミー(Methoden der Organischen Chemie)、第8巻、172~177頁の一般的な記載に基づく方法がある。

式Ⅳの出発原料も新規であり、さらに本発明の目的に包含される。これらの化合物は、たとえば6,7-ジヒドロ-5H-ジベンゾ[c,e]ア

で示される化合物をシアナミドの二ナトリウムもしくはカルシウム塩とアルコールたとえばエタノール中で、またはシアナミド自体とジメチルスルホキシド中ジメチルスルホキシド-ナトリウムの存在下、またはシアナミドと50%水酸化ナトリウム水溶液、水非塩和性有機溶媒すなわち、芳香族炭化水素たとえばベンゼン、トルエン、脂肪族もしくは環状エーテルたとえば γ -ブチルメチルケトン、もしくはハロゲン化炭化水素たとえばメチレンクロリド、および相遷移触媒たとえばトリカプリルメチルアンモニウムクロリドもしくはテトラブチルアンモニウムクロリドの存在下に反応させることによつて製造できる。

この方法における反応温度は広範囲に、たとえば 20°C から反応混合物の沸点温度まで変えることができる。一方、式Ⅴの化合物は公知であるか、あるいはそれ自体公知の方法によつて2,2'-ビフェニルメタノールから製造できる。

式Ⅱの出発原料の別の製造方法としては、

b') 6,7-ジヒドロ-5H-ジベンゾ[c,e]

16

ゼピンを尿素またはチオ尿素と $130 \sim 150^{\circ}\text{C}$ に加熱して、あるいはアゼピン塩酸塩をカリウムシアネートまたはチオシアネートとわずかに加熱して好ましくは $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$ で反応させることにより製造できる。これらの方法自体は、たとえばフーベン-ワイル(Houben-Weyl): メトードン・デル・オルガニツシエン・ケミー(Methoden der Organischen Chemie)、第8巻、149~157頁により公知である。5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボン酸アミドはとくに好ましい式Ⅳの出発原料である。

このようにして生成される出発原料の単離および精製はそれ自体公知の方法によつて実施できる。

式Ⅰの化合物は一般的に有害生物駆除剤としてきわめて価値がある。これらの化合物はとくにダニ類、昆虫の防除に有用であることが明らかにされている。

とくに、植物保護に重要なダニ類(mite)、たとえば、

テトラニシダ(Tetranychidae, ハダニ科)、

17

18

とくにテトラニカス・ウルチカ (*Tetranychus urticae*)、テトラニカス・シナバリヌス (*T. cinnabarinus*)、テトラニカス・ターケスタニ (*T. turkestanii*)、テトラニカス・マクダニエリ (*T. McDanieli*)、テトラニカス・カンザワイ (*T. Kuzawai*) ;

パノニカス・ウルミ (*Panonychus ulmi*)、パノニカス・シトリ (*P. citri*) ;

フィロコプトルタ・オレーボラ (*Phyllocoptruta oleivora*) ;

アクルス・シュレヒテンダリ (*Aculus schlechtendali*) ;

フィロコプテス・ヴィティス (*Phyllocoptes Vitis*) ;

アセリア・エシギ (*Aceria essigi*)、アセリア・グラシリス (*A. gracilis*) ;

セシドフィオプシス・リビス (*Cecidophyopsis ribis*) ;

エリオフィエス・ヴィティス (*Eriophyes vitis*)、エリオフィエス・シェルドニ (*E.*

Sheldoni)、エリオフィエス・トゥリペ (*E. tulipae*) ;

エオテトラニカス・セクスマクラタス (*Eotetranychus sexmaculatus*)、エオテトラニカス・カルピニ (*E. carpini*) ;

ヘミタルソネムス・ラツス (*Hemitarsonemus latus*) ;

アカルス・シロ (*Acarus siro*) ;

ブリオビア・グラミヌム (*Bryobia graminum*) ;

獣医学的に重要なダニ類 (mite)、たとえば、マクロニサス・ブルサ (*Macronyssus bursa*)、

マクロニサス・シルビアルム (*M. sylviarum*)、マクロニサス・ラコティ (*M. lacuti*) ;

デルマニサス・ガリナ (*Dermanyssus gallinae*) ;

マダニ類 (tick)、とくにイクソデイダ

(*Ixodidae*、マダニ) 科、アルガシダ (*Argasidae*、ヒメダニ) 科、ブーフィルス (*Bouophilus*) 属、アンブリオマ (*amblyomma*) 属、ヒマロマ (*Hyalomma*) 属、リビセファルス (*Rhipicephalus*) 属、イクソデス (*Ixodes*) 属、アルガス (*Argas*)

19

属およびオルニトドルス (*Ornithodorus*) 属のマダニ類

に有効である。

本発明の化合物は、接触毒および食毒として作用する。さらに本発明の化合物の一部は各種植物によつて吸収され、したがつて制御すべき生物が植物を喰べると殺滅される。すなわち、これらの化合物は全身的活性を発現する。

本発明の有害生物防除組成物は、上に定義した一般式 I の化合物またはその酸付加塩の少なくとも 1 種の有効量、ならびに処方補助剤を含有する。この組成物には、以下の処方補助剤、すなわち、固体担体物質；溶媒または分散媒；テンサイド（湿潤剤および乳化剤）；分散剤（テンサイド作用をもたない）；および安定化剤の少なくとも 1 種を含有させるのが便利である。

これらの補助剤、また所望によりその他の補助剤を用いて、式 I の化合物すなわち有害生物駆除活性物質を通常の剤型、たとえば、溶液剤、懸濁剤、乳化剤、乳化用濃縮剤、ペースト、泡状剤、

20

ダスト、粉末剤および顆粒剤に変換することができる。

固体担体物質としては、とくに天然鉱物質たとえばカオリン、アルミナ、珪質土 (siliceous earth)、タルク、ベントナイト、チーク、ライムストーン、石英、ドロマイト・アタプルガイト、モントモリロナイトおよび珪藻土 (diatomaceous earth) ; 合成鉱物質たとえば高分散性ケイ酸、酸化アルミニウムおよびシリケート ; 有機物質たとえばセルロース、デンプン、尿素および合成樹脂 ; ならびに肥料たとえばリン酸塩および硝酸塩を挙げることができる。この場合、固体担体物質は、たとえばダスト、粉末または顆粒として加えることができる。

溶媒または分散媒としては、芳香族炭化水素たとえばトルエン、キシレン、ベンゼンおよびアルキルナフタレン ; 塩素化芳香族および塩素化脂肪族炭化水素たとえばクロロベンゼン、クロロエチレンおよびメチレンクロリド ; 脂肪族炭化水素たとえばシクロヘキサンおよびパラフィンたとえば

石油分画；アルコールたとえばブタノールおよびグリセロールならびにそのエーテルおよびエステル；ケトンたとえばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびシクロヘキサノン；ならびに強力な酸性溶媒たとえばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンおよびジメチルスルホキシドを使用することができる。このような溶媒または分散媒は、引火点 30°C 以上、沸点 50°C 以上であることが好ましい。また、水を挙げることができる。さらに、溶媒または分散媒としては、いわゆる液化ガス増量剤または担体物質、すなわち室温常圧では気体の物質も使用できる。このような物質としてはとくにエアゾル噴射剤、たとえばハロゲン化炭化水素、シクロシフルオロメタンがある。水を溶媒として使用する場合、補助溶媒として有機溶媒を用いることもできる。

2 3

テンサイドは最後に、陽イオン化合物、たとえばアルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリド、アルキルトリメチルアンモニウムクロリドおよびエトキシ化四級アンモニウムクロリドでもよい。

分散剤（テンサイド作用はない）としては、リグニン、リグニンスルホン酸のナトリウムおよびアンモニウム塩、無水マレイン酸-ジイソブチレン共重合体のナトリウム塩、ナフタレンとホルムアルデヒドのスルホン化多縮合生成物のナトリウムおよびアンモニウム塩、および亜硫酸アルカリ液が使用できる。

増粘および沈降防止にとくに適当な分散剤としては、たとえばメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、アルギネート、カゼイネートおよび血アルブミンを挙げるができる。

適当な安定化剤の例としては、酸結合剤たとえばエピクロルヒドリン、フェニルグリシジルエーテルおよびソイアエポキシド；抗酸化剤たとえば

テンサイド（湿潤剤および乳化剤）は、非イオン性化合物、たとえば脂肪酸、脂肪アルコールまたは脂肪族置換フェノールとエチレンオキシドとの縮合生成物、糖または多価アルコールの脂肪酸エステルおよびエーテル；糖または多価アルコールからエチレンオキシドとの縮合によつて得られた生成物；エチレンオキシドとプロピレンオキシドのプロックポリマー；またはアルキルジメチルアミンオキシドでもよい。

テンサイドはまた陰イオン化合物、たとえば石鹼；脂肪族硫酸エステルたとえばドデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、セチル硫酸ナトリウム；脂肪族スルホネート、芳香族スルホネートおよび脂肪族-芳香族スルホネートたとえばアルキルベンゼンスルホネートたとえばドデシルベンゼンスルホン酸カルシウムおよびブチルナフタレンスルホネート；さらに複雑な脂肪族スルホネートたとえばオレイン酸とN-メチルタウリンのアミド縮合生成物およびコハク酸ジオクチルエステルのナトリウムスルホネートでもよい。

2 4

没食子酸エステルおよびブチルヒドロキシトルエン；紫外線吸収剤たとえば置換ベンゾフェノン、ジフェニルアクリロニトリル酸エステルおよび桂皮酸エステル；ならびに不活性化剤たとえばエチレンジアミン四酢酸塩およびポリグリコールがある。

本発明の有害生物防除剤には式Iの活性物質のほか、他の活性物質たとえば他の有害生物制御剤、餌、殺菌剤、殺菌剤、植物生長調整剤および肥料を添加することができる。このような配合組成物は、活性の強化または活性スペクトルの拡大に通じている。所望により、この場合、従来公知の添加剤の欠点を補償することもできる。

本発明の化合物I、とくに好ましい化合物5、7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸エチルエステルおよびその塩酸塩は、慣用のダニ駆除剤とくにダニ類の卵および幼虫の防除に適した慣用のダニ駆除剤と組み合わせて用いると有利なことが明らかにされている。このようなダニ駆除剤の例としては、クロ

ルベンサイド (chlorbenside)、クロルフエン
 ソン (chlorfenson)、クロフエンテジン (clof-
 entezine)、フエンソン (fenson)、フェノチ
 オカルブ (fenothiocarb)、フルベンジミン
 (flubenzimine)、テトラジフオン (tetradifon)、
 ヘキシチアゾックス (hexythiazox)、ベンゾキ
 シメート (benzoximate)、アミトラズ (amitraz)、
 ジエノクロール (dienochlor) および 4-ペン
 タ-4-イニルオキシフェニルフェニルエーテル
 ならびにダニ駆除活性を有する 1, 2, 4-トリ
 アゾールと例えば 3-(α -クロロフェニル)-
 1-メチル-5-(α -トリフルオロメチルフェ
 ニル)-1H-1, 2, 4-トリアゾールを挙げ
 ることができる。使用は同時にまたは別個に行う
 ことができる。この場合、本発明の活性物質は、
 主たる活性の機軸が卵および幼虫にある公知のダ
 ニ駆除剤の欠点を補い、これらのダニ駆除剤の使
 用後も生存して新世代を急速に発生させる活動期
 の生物も殺滅することができる。卵、各段階の幼
 虫および成虫はいずれも、雄も雌も、実際の条件

27

る。使用剤型としては、とくに、そのまま使用さ
 れる溶液剤、乳化剤、懸濁剤、泡状剤、粉末剤、
 ペースト、ダスト組成物および顆粒剤が挙げられ
 る。このようなそのまま使用される組成物中の活
 性物質濃度は広範囲に変化させることができる。
 スプレー液の場合、濃度はたとえば 0.005 ~
 0.5 重量%とすることができる。超低容量法では、
 活性物質濃度を好ましくは 10 ~ 20 重量%のス
 プレー液を処方することができるが、低容量法お
 よび高容量法に用いられるスプレー液の活性物質
 濃度はそれぞれ 0.01 ~ 0.5 重量%および 0.005
 ~ 0.1 重量%とするのが好ましい。顆粒剤の場合
 は、活性物質として本発明の化合物 1 種または 2
 種以上を 5 ~ 50 重量%含有するのが好ましい。

本発明の有害生物防除組成物は、一般式 I の化
 合物またはその酸付加塩少なくとも 1 種と処方補
 助剤を混合することによつて製造できる。

本発明の組成物の製造はそれ自体公知の方法に
 より、たとえば活性物質を固体担体物質と混合す
 ることにより、適当な溶媒または分散媒中に必要

下には同時に発生するので、全体的な効果は実際
 上きわめて適当であり、これらの駆除剤の組み合
 わせにより、より一層迅速、効果的、持続的な駆
 除が達成される。しかしながら、このような配合
 剤中の 2 種の活性物質の合計量は、化合物 I を
 単独の活性物質として使用する場合の活性物質
 量を越えないようにするのが通常である。

本発明の有害生物防除組成物は、その種類に応
 じて、活性物質として本発明の化合物 1 種または
 2 種以上を 0.005 ~ 95 重量%含有する。これ
 らの組成物は保存や輸送に適した剤型とすること
 もできる。このような剤型としては、たとえば乳
 化用濃縮剤があり、この場合の活性物質濃度は上
 述の濃度範囲の上限領域にあるのが通常である。
 これらの剤型は、同種または異種の処方補助剤で
 希釈して、実際の使用に適した活性物質濃度とす
 ることができる。この場合の濃度は通常、上述の
 濃度範囲の下限領域にある。乳化用濃縮剤は一般
 に、本発明の化合物 1 種または 2 種以上を 5 ~
 90 重量%、好ましくは 10 ~ 80 重量%含有す

28

に応じて湿潤剤もしくは乳化剤のようなテンサイ
 ドまたは分散剤を用いて溶解または懸濁すること
 により、あるいはあらかじめ調製した乳化用濃縮
 剤を溶媒または分散媒で希釈することにより実施
 することができる。

粉末組成物の場合は活性物質を固体担体物質と、
 たとえば一緒に粉砕することによつて混合する。
 あるいは、活性物質の溶液または懸濁液に固体担
 体物質を浸漬し、ついで溶媒または分散媒を蒸発
 加熱もしくは減圧下の吸引によつて除去してもよ
 い。このような粉末組成物にテンサイドまたは分
 散剤を添加すると水で容易に湿潤する組成物が得
 られ、したがつてたとえばスプレー組成物として
 適当な水性懸濁液への変換が可能になる。

式 I の化合物またはその酸付加塩はまた、テン
 サイドおよび固体担体物質と混合し、水分散性の
 湿潤性粉末を形成させることができるし、また固
 体顆粒化担体物質と混合して顆粒を形成させるこ
 ともできる。

所望により、式 I の化合物またはその酸付加塩

は、水非混和性溶媒たとえば、乳化剤を溶解含有する脂環式ケトンに溶解して、水に加えると単独で乳化する溶液を得ることができる。また、活性物質を乳化剤と混合し、この混合物をついで所望の濃度に水で希釈してもよい。さらに、活性物質を溶媒に溶解し、次にこの溶液を乳化剤と混合することもできる。このような混合物は同様に水で所望の濃度に希釈できる。このようにして、乳化用濃縮剤またはそのまま使用できる乳化剤を得ることができる。

本発明における有害生物防除方法によれば、保護すべき場所または有害生物自体を、本発明の化合物または本発明の有害生物防除組成物の有効量によつて処理する。使用方法は、防除すべき有害生物の種類に応じて、土壌または葉への適用、あるいは動物、物資、材料への適用によつて行われる。防除は、たとえば接触によりあるいは餌と一緒に摂取されることにより達成される。

使用は慣用方法により、たとえばスプリングル、スプレー、アトマイズ、ダスト、スキヤッター、

3 1

アゼピン-6-カルボニトリル1.5gを加え、この混合物を還流温度で1時間還流加熱する。ついで溶媒を留去し、残留物を水で処理し、生成した水性混合物をメチレンクロリドで3回抽出する。抽出液を合し、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させる。こうして、5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸メチルエステルが油状物として得られる。

上記生成物を少量のアルコールに溶解し、この溶液に5Nのアルコール性塩酸溶液1.4mlを加える。ロ-ヘキサン20mlをついで加え、沈殿した生成物を吸引濾過し、アルコールから再結晶する。純粋な5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸メチルエステル塩酸塩が得られる。融点205~208℃

同様にして

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボニトリルとナトリウムエチラートのエタノール溶液に出発して、5,7-ジヒド

ロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸エチルエステルを得、これと塩酸のアルコール溶液からその塩酸塩、融点158℃(分解)が得られる。

植物の保護に使用する場合、活性物質すなわち式Iの化合物1種または2種以上を1haあたり約100~500gの用量で使用すれば通常十分である。活性物質0.005~0.025重量%を含有するスプレー液の場合、農耕地1haあたり2,000gが適用される。

次に以下の実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、これは本発明を例示するものであって、本発明を限定するものではない。

I. 式Iの活性物質の製造

例 1

ナトリウム0.16gと無水メタノール20mlから調製したナトリウムメチラートのメタノール溶液に、5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]

3 2

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸エチルエステルを出発して、5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸エチルエステルを得、これと塩酸のアルコール溶液からその塩酸塩、融点220℃(分解)が得られる。

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボニトリルとナトリウムエタナチオラートのエタナチオール溶液に出発して、5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸エチルエステルを得、これと塩酸のアルコール溶液からその塩酸塩、融点220℃(分解)が得られる。

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボニトリルとナトリウムプロピオラートのロ-プロパノール溶液に出発して、5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸プロピルエステルを得、これと塩酸のアルコール溶液からその塩酸塩、融点147℃(分解)が得られる。

5,7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボニトリルとナトリウムイソプロ

ピオラートのイソプロパノール溶液に出発して、5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸イソプロピルエステルを得、これと塩酸のアルコール溶液からその塩酸塩、融点158°C(分解)が得られる。

5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボニトリルとナトリウムドデカンチオラートの1-ドデカンチオール溶液に出発して、5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-チオカルボキシイミド酸ドデシルエステルが得られる。シリカゲル上、溶出液としてn-ヘキサン/酢酸エチル(1:1)を用いフラッシュクロマトグラフィーにより精製する。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.88 (t, CH_3), 1.2~2.0 (20H), 2.5 (t, SCH_2), 4.43 (s, 4H), 7.3~7.7 (8H)

5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボニトリルとナトリウム2-ブタンチオラートの2-ブタンチオール溶液に出発して、5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]ア

35

して得られる。

上記生成物をメタノール2.5mlに溶解し、この溶液を0°Cに冷却し、5N-アルコール性塩酸溶液1.3mlを加える。15分間攪拌後、n-ヘキサン10mlを加え、沈殿した生成物を吸引濾過する。5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸アリルエステル塩酸塩、融点115°C(分解)が得られる。

同様にして、

5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボニトリルとn-ブタノールから、5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸ブチルエステルが樹脂状生成物として得られる。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.02 (t, CH_2CH_3), 1.4~2.0 (4H), 4.15 (t, OCH_2), 4.27 (s, 4H), 4.57 (broad s, NH), 7.3~7.7 (8H)

5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボニトリルと2-ブタノールを出発原料として、5, 7-ジヒドロ-6H-ジベン

ゼピン-6-チオカルボキシイミド酸2-ブチルエステルが得られる。シリカゲル上、溶出液としてn-ヘキサン/酢酸エチル(1:1)を用いフラッシュクロマトグラフィーにより精製する。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.05 (t, CH_2CH_3), 1.42 (d, CH-CH_3), 1.46~1.93 (m, CH_2CH_3), 2.81~3.37 (m, 1H), 4.41 (s, 4H), 5.1 (broad s, NH), 7.37~7.70 (8H)

例 2

5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボニトリル1.99g、カリウムシアニド0.59gおよびアリルアルコール20mlの混合物を室温で20時間攪拌し、ついでアリルアルコールを留去する。残留物を氷水上に注ぎ、メチレンクロリドで抽出し、抽出液を合して水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させる。シリカゲル上(溶出液: 酢酸エチル)フラッシュクロマトグラフィーに付すと、純粋な5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸アリルエステルが油状物と

36

5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸2-ブチルエステルが樹脂状生成物として得られる。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.02 (t, CH_2CH_3), 1.35 (d, CH-CH_3), 1.4~2.0 (m, 2H), 4.23 (s, 4H), 4.83 (m, 1H), 7.3~7.7 (8H)

5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボニトリルとイソブタノールを出発原料として、5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸イソブチルエステルが樹脂状生成物として得られる。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.07 (d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.1 (m, 1H), 3.95 (d, CH_2), 4.25 (s, 4H), 4.55 (broad s, NH), 7.3~7.7 (8H)

5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボニトリルと1-オクタノールを出発原料として、5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ[c,e]アゼピン-6-カルボキシイミド酸オクチルエステルが樹脂状生成物として得られる。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 0.8 8 (t, CH_3)、1.0 ~ 2.0 (12 H)、4.1 5 (t, OCH_2)、4.2 3 (s, 4 H)、4.8 7 (broad s, 4 H)、7.3 ~ 7.7 (8 H)

5, 7-ジヒドロ-6 H-ジベンゾ [c,e] アゼピン-6-カルボニトリルとプロパルギルアルコールを出発原料として、5, 7-ジヒドロ-6 H-ジベンゾ [c,e] アゼピン-6-カルボキシイミド酸 2-プロピニルエステルが樹脂状生成物として得られる。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 2.5 1 (t, CH_2)、4.2 (s, 4 H)、4.4 1 (broad s, NH)、4.8 7 (d, OCH_2)、7.3 ~ 7.7 (8 H)

5, 7-ジヒドロ-6 H-ジベンゾ [c,e] アゼピン-6-カルボニトリルとシクロヘキサノールを出発原料として、5, 7-ジヒドロ-6 H-ジベンゾ [c,e] アゼピン-6-カルボキシイミド酸シクロヘキシルエステルが樹脂状生成物として得られる。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.1 ~ 2.3 (10 H)、4.2 1 (s, 4 H)、4.7 5 (m, OCH_2)、4.9 5 (broad s, NH)、7.3 ~ 7.7 (8 H)

3 9

明な樹脂状物として得られ、固化する。融点 68 ~ 71 °C

例 4

5, 7-ジヒドロ-6 H-ジベンゾ [c,e] アゼピン-6-カルボン酸アミド 1.1 9 g をメチレンクロリド 10 ml に溶解し、この溶液にトリエチルオキソニウムテトラフルオボレート 1.1 4 g を加え、室温で 20 時間攪拌する。ついで混合物を 10 % 炭酸ナトリウム溶液 / 氷上に注ぎ、その全体をメチレンクロリドで抽出する。抽出液を合し、10 % 炭酸ナトリウム溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下に蒸発させる。このようにして、粗 5, 7-ジヒドロ-6 H-ジベンゾ [c,e] アゼピン-6-カルボキシイミド酸エチルエステルが得られる。これをシリカゲル上 (溶出液: n-ヘキサン / 酢酸エチル (1 : 1)) 濾過して精製する。融点 74 ~ 76 °C (n-ヘキサンから再結晶)

例 5

5, 7-ジヒドロ-6 H-ジベンゾ [c,e] アゼ

5, 7-ジヒドロ-6 H-ジベンゾ [c,e] アゼピン-6-カルボニトリルとシクロペンタノールを出発原料として、5, 7-ジヒドロ-6 H-ジベンゾ [c,e] アゼピン-6-カルボキシイミド酸シクロペンチルエステルがシロップとして得られる。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.5 ~ 2.1 (8 H)、4.2 (s, 4 H)、4.6 7 (broad s, NH)、5.1 (m, OCH_2)、7.3 ~ 7.7 (8 H)

例 3

5, 7-ジヒドロ-6 H-ジベンゾ [c,e] アゼピン-6-カルボニトリル 5 g を無水アルコール 60 ml にとり、ナトリウムエチラート 30 等の存在下に 1 時間、還流温度に加熱する。アルコールを留去したのち、残留物を水で処理し、この混合物をメチレンクロリドで 3 回抽出する。抽出液を合し、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させ、残留物をバルブ-チューブオーブン中、230 ~ 250 °C / 1 mm Hg で蒸留する。5, 7-ジヒドロ-6 H-ジベンゾ [c,e] アゼピン-6-カルボキシイミド酸エチルエステルが澄

4 0

ピン-6-カルボキシイミド酸エチルエステル 1.0 g をベンゼン 8 ml に溶解した液に、シユウ酸 0.6 8 g のアルコール 6 ml 溶液を滴加する。この溶液をさらに 15 分間攪拌したのち、溶媒を留去し、残留物をエタノール / ジエチルエーテルから結晶化する。少量のエタノールから再結晶すると、5, 7-ジヒドロ-6 H-ジベンゾ [c,e] アゼピン-6-カルボキシイミド酸エチルエステル 1.5 シユウ酸塩が白色結晶として得られる。融点 120 °C (分解)。1.5 分子のシユウ酸の付加は元素分析によつて確認される。

例 6

5, 7-ジヒドロ-6 H-ジベンゾ [c,e] アゼピン-6-カルボキシイミド酸エチルエステル 1 g をジエチルエーテルに加え氷冷した溶液に濃リン酸 1 ml を滴加する。溶媒を蒸発させたのち、まず油状の生成物をアルコール / ベンゼンから結晶化させ、ついで少量のアルコールから再結晶すると、5, 7-ジヒドロ-6 H-ジベンゾ [c,e] アゼピン-6-カルボキシイミド酸エチルエステル

ニリン酸塩が白色結晶として得られる。融点 154°C (分解)。リン酸2分子の付加は元素分析によつて確認される。

同様にして、5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ [c, e] アゼピン-6-カルボキシイミド酸エチルエステルと濃硫酸を出発原料として、5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ [c, e] アゼピン-6-カルボキシイミド酸エチルエステル硫酸塩が白色結晶として得られる。融点 146°C (分解、メタノールから結晶化)

II. 式IIの出発原料の製造

例 7

50%水酸化ナトリウム溶液180mlに約 60°C で、シアナミド7.7g、トリカプリルメチルアンモニウムクロリド1.3g、ベンゼン360mlおよび2, 2'-ビス(プロモメチル)-ビフェニル62gを順次加え、この混合物を $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ で6時間撹拌する。反応混合物を冷却後、分液漏斗に移し、メチレンクロリド50mlと振盪すると、分離した生成物はメチレンクロリド相に取り込ま

4 3

例 9

5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ [c, e] アゼピン-6-カルボン酸アミド (例10) 1.19g、クロロホルム12ml、50%水酸化ナトリウム溶液2.7mlおよびトリエチルアミン50mgの混合物を室温で1時間撹拌する。ついで反応混合物を氷水上に注ぎ、全体をメチレンクロリドで抽出する。抽出液を水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させ、残留物をシリカゲル上、溶出液としてn-ヘキサン/酢酸エチル (9:1) を用い、フラッシュクロマトグラフィーにより精製する。5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ [c, e] アゼピン-6-カルボニトリルが得られる。融点 $118\sim 121^{\circ}\text{C}$

III. 式IVの出発原料の製造

例 10

6, 7-ジヒドロ-5H-ジベンゾ [c, e] アゼピン1.95gと尿素3gの混合物を 120°C で15分間撹拌し、ついで氷水上に注ぐ。得られた水性混合物をメチレンクロリドで抽出したのち、

4 5

れる。水相に残つた生成物をメチレンクロリドで2回抽出する。抽出液を合し、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させ、残留物をトルエン100mlにとり、この溶液を還流温度に加熱し、濾過し、約 50°C でn-ブチルメチルエーテル200mlを加える。氷冷して沈殿した結晶を吸引濾過し、乾燥する。純粋な5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ [c, e] アゼピン-6-カルボニトリルが得られる。融点 $121\sim 124^{\circ}\text{C}$

例 8

6, 7-ジヒドロ-5H-ジベンゾ [c, e] アゼピン7gをクロロホルム50mlにとり、 5°C に冷却した溶液に、シアノゲンプロミド1.91gのクロロホルム20ml溶液を、 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ で25分以内に滴加する。反応混合物をさらに1時間撹拌し、ついで少量の未反応アゼピンの臭化水素酸塩を濾去する。濾液を水で3回洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させる。固体の5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ [c, e] アゼピン-6-カルボニトリルが得られる。融点 $123\sim 126^{\circ}\text{C}$

4 4

抽出液を合し、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させる。固体の残留物をn-ヘキサン/酢酸エチルから再結晶すると、純粋な5, 7-ジヒドロ-6H-ジベンゾ [c, e] アゼピン-6-カルボン酸アミドが得られる。融点 $212\sim 214^{\circ}\text{C}$

IV. 処方例

例 11

以下の組成のスプレー用粉末を調製する。

重量%

式Iの化合物またはその酸付加塩 (活性物質)	50
水和ケイ酸 (担体物質)	37
ポリカルボン酸ナトリウム塩 (分散剤)	4
ノニルフェニル-(10)エトキシレート (湿潤剤)	4
カオリン (担体物質)	5
	100

活性物質をカオリンと混合し、別に湿潤剤を水和ケイ酸上にとりこれに分散剤を加える。ついで全体を均一に混合し、最後に適当なミルを用いて粉砕する。かくして得られたスプレー用粉末は水

4 6

で自然に湿潤し、そのまま使用できる分散性粉末剤を与える。

例 1 2

以下の組成を有する乳化用濃縮剤を調製する。

	g / l
式 I の化合物 (活性物質)	2 5 0
ポリアリールフェノール - (1 8) エト キシレート (乳化剤)	3 0 0
イソターデシルアルコール (消泡剤)	2 0
ポリビニルピロリドン (分散剤)	2 0
N - メチルピロリドン (溶媒)	全量 1000 ml とする

活性物質、乳化剤および消泡剤を攪拌下に溶媒にとる。ついで攪拌下に分散剤を加えて溶解させる。かくして得られた乳化用濃縮剤は、水で希釈すればそのまま使用するのに適した乳化剤を与える。

代理人 浅 村 皓